

## WATER-ABSORBING AGENT

**Patent number:** JP59189103  
**Publication date:** 1984-10-26  
**Inventor:** TSUBAKIMOTO TSUNEO; others: 02  
**Applicant:** NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO KK  
**Classification:**  
- **international:** C08F8/14; A61L15/00; C08F8/30; C08F20/06  
- **european:**  
**Application number:** JP19830062264 19830411  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP59189103

**PURPOSE:** To obtain a water-absorbing agent having a large absorption rate and a large equilibrium moisture absorption, by reacting a carboxyl group-containing water-absorbing resin powder with a specified crosslinking agent.

**CONSTITUTION:** A carboxyl group-containing water-absorbing resin powder is mixed at least one crosslinking agent selected from the group consisting of polyglycidyl ethers, polyaziridine compounds, polyamines, and polyisocyanates at such a ratio that 0.001-10pts.wt. crosslinking agent is present per 100pts.wt. water-absorbing resin powder, and the mixture is heat-treated, if necessary, whereupon a reaction occurs between the both to crosslink the molecular chains near the surface of the water-absorbing resin powder. From the viewpoint of an absorption rate it is preferable that the particle size of the water-absorbing resin powder is small and that the rate of particles which can pass through a 60-mesh screen is 70wt% or above.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

⑯ 日本国特許庁 (JP)  
⑰ 公開特許公報 (A)

① 特許出願公開  
昭59—189103

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 8/14  
A 61 L 15/00  
C 08 F 8/30  
20/06

識別記号

庁内整理番号  
7308-4 J  
6779-4 C  
7308-4 J

④公開 昭和59年(1984)10月26日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤吸水剤

②特 願 昭58—62264  
②出 願 昭58(1983)4月11日  
②発明者 植木恒雄  
豊中市新千里北町2丁目10番4号  
②発明者 下村忠生

②発明者 入江好夫  
西宮市高座町12番10-704号  
②出願人 日本触媒化学工業株式会社  
大阪市東区高麗橋5丁目1番地  
②代理人 山口剛男

明細書

1. 発明の名称

吸水剤

2. 特許請求の範囲

1. カルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末に、多価グリシジルエーテル化合物、多価アジリジン化合物、多価アミン化合物および多価イソシアネート化合物からなる群から選ばれた1種又は2種以上の架橋剤を、吸水性樹脂粉末100重量部に対して架橋剤を0.001~1.0重量部の割合で混合し、必要により熱処理を行なうことにより、吸水性樹脂粉末と架橋剤とを反応させて該吸水性樹脂粉末の少なくとも表面近傍の分子鎖を架橋させることにより得られた吸水剤。

2. カルボキシル基を有する吸水性樹脂が、アクリル酸1~50モル%とアクリル酸アルカリ金属塩50~99モル%とからなるアクリル酸塩系単體100重量部と架橋性単體0~5重量部との単體成分を20重量%以

上の濃度で水溶液共重合してゲル状含水重合体とし、次いで加熱乾燥して得られたアクリル酸アルカリ金属塩系重合体である特許請求の範囲第1項記載の吸水剤。

3. 吸水性樹脂粉末が、60メッシュを通過するものの割合が70重量%以上あるものである特許請求の範囲第1項記載の吸水剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は吸水剤に関するものである。更に詳しくは、水性物質と接した時に高度に水性物質を吸収し、しかも加圧下に於いても保水性の大きい吸水剤に関するものである。

従来、生理綿、紙おむつあるいはその他の体液を吸収する衛生材料に、一例成材料として吸水性樹脂を用いる試みがなされている。

この様な吸水性樹脂としては、たとえば、デンブン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンブン-アクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくは

アクリルアミド共重合体の加水分解物、またはこれらの架橋体、逆相懸濁重合によつて得られた自己架橋型ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸部分中和物架橋体等が知られている。

ところが、これら従来の吸水性樹脂はいずれも綿状ペルブや紙に比較して、吸収速度が遅いという致命的な欠陥を有している。そのため、たとえば紙おむつに従来の吸水性樹脂を組み込んだ場合、尿が排泄されたのちしばらくは紙おむつの吸収量が少ないために肌に尿がふれて不快感があり、サラッと乾いた状態になるのに時間を要しているのが現状である。そこで、吸収速度を速くするために種々の試みがなされている。

たとえば、表面積を大きくするために、粒径を小さくしたり、顆粒状にしたりあるいはリン片状にしたりする試みがなされている。ところが、一般に吸水性樹脂の粒径を小さくすると、尿に接した場合いわゆるママコ<sup>®</sup>になり、却つて吸収速度が遅くなる。吸水性樹脂を顆粒状に成型すると、顆粒状それ自体が一つの“ママコ”になり、却つ

て吸収速度が遅くなる現象がみられる。また、吸水性樹脂をリン片状にすると、吸収速度はかなり改善されるがなお不十分であり、しかもリン片状にするために工程面からの制約があるので、平衡吸水量が小さいという欠点がある。さらに、リン片状では必然的にかさ高くなるので、運搬、貯蔵に大きな設備が必要となり、経済的でない。

本発明者らは、従来知られている吸水性樹脂の有している上記の如き問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、吸水性樹脂粉末に多価グリシジルエーテル化合物、多価アジリジン化合物、多価アミン化合物および多価イソシアネート化合物からなる群から選ばれた1種又は2種以上の架橋剤を混合し、必要により熱処理して得られた吸水剤が従来の吸水性樹脂の有する問題点を解決することを見出して本発明を完成するに至つた。

従つて、本発明の目的は、吸収速度が大きく、平衡吸水量も大きな吸水剤を提供することにある。

即ち、本発明の吸水剤はカルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末に、多価グリシジルエーテル化

合物、多価アジリジン化合物、多価アミン化合物および多価イソシアネート化合物からなる群から選ばれた1種又は2種以上の架橋剤を、吸水性樹脂粉末100重量部に対して架橋剤を0.001~10重量部の割合で混合し、必要により加熱処理を行なうことにより、吸水性樹脂粉末と架橋剤とを反応させて該吸水性樹脂粉末の少なくとも表面近傍の分子鎖を架橋することにより得られるものである。

本発明において用いられる吸水性樹脂は、カルボキシル基を有していることが必要である。このような吸水性樹脂としては、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の部分中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物、またはこれらの架橋体、ポリアクリル酸部分中和物、ポリアクリル酸部分中和物架橋体等の1種又は2種以上を用いることができる。また、架橋構造を有していること

が望ましいが、架橋構造を有していないものでも用いることができる。

このような吸水性樹脂の中で、本発明で好ましいものとしては、例えば次の第①~⑤項の各項に示した吸水性樹脂を挙げることができる。

- ① アクリル酸1~50モル%とアクリル酸アルカリ金属塩50~99モル%とからなるアクリル酸塩系単量体100重量部と架橋性単量体0~5重量部との単量体成分を20重量%以上の濃度で水溶液共重合してゲル状含水重合体とし、次いで加熱乾燥して得られたアクリル酸アルカリ金属塩系重合体。
- ② 环状族および/または脂肪族炭化水素溶媒中に水溶性ラジカル重合開始剤および必要により架橋性単量体を含有するアクリル酸および/またはアクリル酸アルカリ金属塩の水溶液をHLB 3.~12の界面活性剤の存在下に分散懸濁重合させて得た吸水性樹脂。
- ③ ビニルエステルとエチレン系不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体のケン化物。

④ テンブンおよび/またはセルロース、カルボキシル基を有するかまたは加水分解によりカルボキシル基を生成する単量体、および必要により架橋性単量体を、水性媒体中で混合させ、必要によりさらに加水分解を行うことにより得られた吸水性樹脂。

⑤ ポーラフィンおよびビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の単量体と無水マレイン酸とからなる無水マレイン酸系共重合体にアルカリ性物質を反応させ、必要により得られた反応生成物に多価エポキシ化合物を反応させて得られた吸水性樹脂。

吸水性樹脂の有するカルボキシル基の量については、カルボキシル基が存在すれば特に制限はないが、吸水性樹脂100g当りカルボキシル基が0.01当量以上存在することが好ましい。ポリアクリル酸部分中和物を例にとれば、未中和部分の割合が1~50モル%であることが好ましい。

本発明において用いられる吸水性樹脂粉末の形状は、例えば逆相懸濁重合で得られる球状、ドラ

6-ヘキサメチレンジエチレンウレア)、"ケミタイト DZ-22" (ジフェニルメタン-ビス-4,4'-N,N'-ジエチレンウレア) (以上いずれも日本触媒化学工業(株)製) 等がある。多価アミン化合物としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントミン、ペントエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等がある。多価イソシアネート化合物としては、2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等がある。

そして、これらの化合物の1種または2種以上を用いることができる。本発明に用いられる架橋剤の使用量は、吸水剤の種類によつて異なるが、吸水性樹脂100重量部に対して、0.001~10重量部の比率の範囲である。10重量部を越える量では、架橋密度が高くなりすぎ、吸水倍率が小さくなる。逆に0.001重量部未満の少ない量では、架橋剤を使用した効果がみられない。

本発明において、吸水性樹脂粉末と架橋剤との

ム乾燥で得られるリング片状、樹脂塊を粉碎して得られる無定形状態のいずれでもよい。吸水性樹脂粉末の粒子の大きさは吸収速度の点からは小さいものが好ましく、60メッシュを通過するものの割合が70重量%以上であることが好ましい。60メッシュを通過するものの割合が70重量%以下であると、吸収速度が小さくなる傾向がある。本発明において使用される架橋剤は、カルボキシル基と反応しうる官能基を1分子当たり2個以上持つものであり、多価グリシジルエーテル化合物、多価アジリジン化合物、多価アミン化合物および多価イソシアネート化合物からなる群から選ばれた1種又は2種以上が用いられる。

多価グリシジルエーテル化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル等がある。

多価アジリジン化合物としては、"ケミタイト PZ-33" (2,2-ビスヒドロキシメチルブタノール-トリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート])、"ケミタイト HZ-22" (1,

混合には、通常の混合機を用いることができる。例えば、V型混合機、リボン型混合機、スクリュー型混合機、回転円板型混合機、気流型混合機等である。

吸水性樹脂粉末のカルボキシル基と架橋剤との反応は、アジリジン化合物を架橋剤として用いる場合のように、室温でも起る場合もあるが、反応を促進するためには通常加熱処理を行う事が好ましい。熱処理温度は、架橋剤によつて異なるが、材料温度が、多価グリシジルエーテル化合物の場合には通常50~300°C、好ましくは90~250°C、多価アジリジン化合物の場合には通常10~300°C、好ましくは20~250°C、多価アミン化合物の場合には通常90~900°C、好ましくは120~250°C、多価イソシアネート化合物の場合には通常10~300°C好ましくは20~250°Cとなる温度である。

吸水性樹脂粉末と架橋剤との混合物の加熱処理には通常の乾燥機や加熱炉を用いることができる。例えば、みぞ型かくはん乾燥機、回転乾燥機、円盤乾燥機、捏和乾燥機、流動層乾燥機、気流乾燥

機、赤外線乾燥機等である。

混合及び熱処理に際して、混合機が加熱可能なもののならば混合機で混合と熱処理を同時に行なつてもよい。また、加熱処理機が搅拌可能なものならば、加熱処理機で混合を行なうと同時に熱処理を行なつてもよい。

このようにして得られた本発明の吸水剤は、従来公知の吸水性樹脂に比較して優れた性能を有しているものである。すなわち、本発明の吸水剤は吸水性樹脂を架橋剤と混合して反応させるという工業的に簡単な方法によつて得られるものである。そして、従来公知の吸水性樹脂に比較してママコになりにくく大きな吸収速度を有している。また、吸湿時の粉体のケーキ化が起こりにくくという予期し得なかつた効果も有している。

本発明の吸水剤は、紙おむつ、生理綿等用の吸水剤として用いることができる他に、汚泥の処理、建材の結露防止、農園芸用保水剤あるいは乾燥剤等として広い用途に用いることができる。

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、

このようにして得られた吸水剤(I) 0.2 g を不織布製のティーバッグ式袋 (4.0 mm × 15.0 mm) に均一に入れ、0.9% 食塩水に没浸し、30秒後および10分後の重量を測定した。ティーバッグ式袋のみの吸収重量をプランクとし、次式に従つて吸水剤の吸収倍率を算出した。

$$\text{吸収倍率} = \frac{\text{吸収後の重量}(g) - \text{プランク}(g)}{\text{粉体の重量}(g)}$$

また、ママコ生成の有無を、水で湿らせた紙の上に少量の吸水剤をおとした時の様子を観察することにより行つた。

第1表に結果を示すが、粉体(I)に比べて吸水剤(II)はママコが生成せず、しかも吸収速度が著しく改善されている。

#### 実施例 2

実施例1で得た粉体(I) 100部とトリエチレンテトラミン1部をニードラーで混合した。この混合物をバルドライヤー(奈良機械製作所製)に連続的に供給・排出して熱処理を行なつた。この

本発明の範囲がこれらの実施例のみ限定されるものではない。尚、例中特にことわりのない限り、部は重量部を、部は重量部をそれぞれ示すものとする。

#### 実施例 1

アクリル酸ナトリウム 74.95 モル%、アクリル酸 2.5 モル% 及びトリメチロールプロパントリアクリレート 0.05 モル% からなるアクリル酸塩系单體の 4.3% 水溶液 4000 部を、過硫酸アンモニウム 0.6 部及び亜硫酸水素ナトリウム 0.2 部を用いて密閉雰囲気中 65 ~ 80 ℃ で静置反応し、ゲル状含水高分子を得た。このゲル状含水高分子を 180 ℃ の熱風乾燥器で乾燥後、振動式粉碎機で粉碎し、60 メッシュニコロ通过物(粉体(I))を分取した。

粉体(I) 100 部にエチレングリコールジグリシジルエーテル 0.5 部をリボンプレンダーで混合後、リボンプレンダーのジャケットの熱媒温度を 180 ℃ にあげて 30 分間熱処理を行つた。熱処理終了時の材料温度は 171 ℃ であつた。

時、バルドライヤーは 170 ℃ の蒸気で加熱し、平均滞留時間は 20 分であつた。また、排出口での材料温度は 190 ℃ であつた。

このようにして得た吸水剤(II)について、実施例 1 と同様に評価した。結果を第1表に示す。

#### 実施例 3

実施例 1 で得た粉体(I) 100 部に "ケミタイト PZ-33" (日本触媒化学工業(株)製, 2,2-ビスヒドロキシメチルブタノール-トリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]) 0.5 部をリボンプレンダーで混合し、室温(20 ~ 30 ℃)で 3 日間放置して反応させ、吸水剤(3)を得た。

吸水剤(3)について、実施例 1 と同様に評価した結果を第1表に示す。

#### 実施例 4

実施例 1 で得た粉体(I) 100 部に 2,4-トリレンジイソシアネート 1 部をナウタミキサー(ホソカワミクロン(株)製)で混合した後、円盤型乾燥器で熱処理を行つた。排出時の材料温度は

100℃であった。

このようにして得た吸水剤(4)について、実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

#### 実施例5

トウモロコシデンブン50部、水200部およびメタノール1000部を攪拌棒、窒素吹き込み管および温度計を備え付けた反応容器に仕込み、窒素気流下50℃で1時間攪拌したのち30℃に冷却し、25部のアクリル酸、75部のアクリル酸ソーダ、0.5部のメチレンビスアクリルアミド、重合触媒として0.1部の過硫酸アンモンおよび促進剤として0.1部の亜硫酸水素ナトリウムを添加し、60℃で4時間反応させしめたところ、白色懸濁液が得られた。

この白色懸濁液を沪過して得られた粉末を水-メタノール混合溶液(水対メタノールは重量比で2:10)で洗浄し、50℃、3時間減圧乾燥したのち粉碎し、さらに60メッシュ金網であるい分けして60メッシュ通過物(粉体(ロ))を得た。粉体(ロ)100部にエチレングリコールジグリシジ

ルエーテル1部を加え、回転円板型混合機により混合し、得られた混合物を流動層乾燥機中で170℃の熱風により10分間熱処理を行つて吸水剤(5)を得た。取り出し時の材料温度は165℃であった。吸水剤(5)について実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

#### 実施例6

酢酸ビニル60部とアクリル酸メチル40部からなる混合物に重合開始剤としてベンゾイルペオキサイド0.5部を加え、これを部分ケン化ポリビニルアルコール3部と食塩10部とを含む水300部中に分散せしめ、65℃で6時間懸濁重合せしめたのち、沪過、乾燥して共重合体を得た。得られた共重合体をケン化、洗浄、乾燥したものを粉砂、分級して、60メッシュを通過した粉体(ハ)を得た。

粉体(ハ)100部にトリエチレンテトラミン1部を加え、ジャケットを熱媒で230℃に加熱したりボンプレンダーに投入し、15分間混合することにより、混合および熱処理を行ない吸水剤(6)を得

た。取り出し時の材料温度は165℃であった。吸水剤(6)について実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

#### 実施例7

反応器にローハキサン300部をとり、ソルビタンモノステアレート0.7部を溶解した。次いでこの中にアクリル酸30部を水40部に溶解したのち125部のカセイソーダで中和し、更に過硫酸カリウム0.05部を溶解したモノマー水溶液を加えて分散させ、窒素気流下65℃に保つて6時間重合を行なつた。重合終了後、減圧乾燥して粉体(ニ)を得た。

粉体(ニ)100部に、グリセリンジグリシジルエーテルを1部加え、V型混合機により混合を行つた。得られた混合物をベルトコンベヤーにうすくのせ、赤外線乾燥機中を通過させて熱処理を行い、吸水剤(7)を得た。平均加熱時間は4分間で、乾燥機出口での材料温度は190℃であった。

吸水剤(7)について実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

#### 実施例8

イソブチレン-無水マレイン酸共重合体154部、カセイソーダ64部および水398部を混合し、90℃で2時間加熱攪拌して均一な水溶液を調整した。次いでこの水溶液にグリセリンジグリシジルエーテル25部を添加し、混合後バットへ流し込み、110℃の熱風乾燥器中で架橋反応をおこしめ、乾燥後粉碎、分級して60メッシュベースの粉体(ホ)を得た。

粉体(ホ)100部にケミタイトPZ-330.5部をリボンプレンダーで混合し、混合物をステンレス製皿上に厚さ5ミリにのせ、50℃の恒温室内に1日放置することにより吸水剤(8)を得た。

吸水剤(8)について実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

第 1 表

		吸収倍率		ママコ生成の有無(注)
		30秒後	10分後	
実施例 1	粉 体 (1)	31	62	×
	吸水剤 (1)	52	72	◎
実施例 2	吸水剤 (2)	53	71	◎
実施例 3	吸水剤 (3)	52	69	◎
実施例 4	吸水剤 (4)	51	69	◎
実施例 5	粉 体 (5)	25	35	×
	吸水剤 (5)	38	42	◎
実施例 6	粉 体 (6)	28	48	×
	吸水剤 (6)	40	49	◎
実施例 7	粉 体 (7)	25	38	×
	吸水剤 (7)	44	55	◎
実施例 8	粉 体 (8)	23	33	×
	吸水剤 (8)	40	50	◎

(注) ◎: ママコができない

×: ママコができる

第1表に示した結果からも明らかのように、本発明の吸水剤はママコにならず、且つ大きな吸収速度を有している。